

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-263905

(43)公開日 平成11年(1999)9月28日

(51) Int.Cl.^{*}
 C 0 8 L 75/00
 C 0 9 D 175/00
 // C 0 8 G 18/00
 18/38
 18/83

識別記号

F I
 C 0 8 L 75/00
 C 0 9 D 175/00
 C 0 8 G 18/00
 18/38
 18/83

C
Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 FD (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平10-375284
 (22)出願日 平成10年(1998)12月15日
 (31)優先権主張番号 08/992, 163
 (32)優先日 1997年12月17日
 (33)優先権主張国 米国 (U.S.)

(71)出願人 392010599
 バイエル・コーポレーション
 BAYER CORPORATION
 アメリカ合衆国ベンシルヴァニア州15205
 ピッツバーグ、バイエルロード100
 (71)出願人 390023607
 バイエル・アクチエンゼルシヤフト
 BAYER AKTIENGESELLS
 CHAFT
 ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
 クーゼン (番地なし)
 (74)代理人 弁理士 川原田 一範

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルコキシラン基を含む水性ポリウレタン/尿素分散液

(57)【要約】

【課題】 特に耐水性、耐溶剤性、耐候性及び物性等の性質を備えながら水性ポリウレタン分散液の他の有用な性質も維持する塗料を製造するために使用可能な水性ポリウレタン/尿素分散液を提供する。

【解決手段】 本発明は、アルコキシラン基及びアスバルテート基を含む化合物とイソシアネート基との反応により組み込まれたアルコキシラン基 (S i, MW 2.8 として計算) をポリウレタン/尿素の重量を基にして 0. 5 ~ 6 重量%含むポリウレタン/尿素の水性ポリウレタン/尿素分散液に関する。本発明は、これらの水性ポリウレタン/尿素分散液の製造方法、及びこれらの水性ポリウレタン/尿素分散液から製造した塗料にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシシラン基及びアスパルテート基を含む化合物とイソシアネート基との反応により組み込まれたアルコキシシラン基 (S i, MW 2 8として計算) をポリウレタン／尿素の重量を基にして0.5～6重量%含むポリウレタン／尿素の水性ポリウレタン／尿素分散液。

【請求項2】 前記ポリウレタン／尿素が、ポリウレタン／尿素100g当たり10～120ミリ当量の化学的に組み込まれたアニオン基、並びに前記ポリウレタン／尿素の重量を基にして約10重量%までのエチレンオキシド単位含有側鎖及び／又は末端親水鎖を含む請求項1に記載の分散液。

【請求項3】 前記アニオン基の少なくとも約80%が、第3級アミンで中和されたカルボキシレート基である請求項2に記載の分散液。

【請求項4】 前記ポリウレタン／尿素が、ポリウレタン／尿素100g当たり10～120ミリ当量の化学的に組み込まれたカチオン基、並びに前記ポリウレタン／尿素の重量を基にして約10重量%までのエチレンオキシド単位含有側鎖及び／又は末端親水鎖を含む請求項1に記載の分散液。

【請求項5】 A) 高分子量ポリオール、場合により低分子量イソシアネート反応性化合物及び場合により親水基を含むイソシアネート反応性化合物と有機ポリイソシアネートとを反応させることによりNCOプレポリマーを製造し、

B) NCOプレポリマーを水に分散する前、その間又はその後に、アルコキシシラン基及びアスパルテート基を含む化合物並びに場合により他のアミン鎖延長剤とNCOプレポリマートとを反応させること

により、水性ポリウレタン／尿素分散液を製造する方法であって、アルコキシシラン基及びアスパルテート基を含む化合物が、ポリウレタン／尿素の重量を基にして0.5～6重量%のアルコキシシラン基 (S i, MW 2 8として計算) を組み込むために十分な量で存在している前記方法。

【請求項6】 前記ポリウレタン／尿素が、ポリウレタン／尿素100g当たり10～120ミリ当量の化学的に組み込まれたアニオン基、並びに前記ポリウレタン／尿素の重量を基にして約10重量%までのエチレンオキシド単位含有側鎖及び／又は末端親水鎖を含むような量で親水基を含むイソシアネート反応性化合物が存在している請求項5に記載の方法。

【請求項7】 前記アニオン基の少なくとも約80%が、第3級アミンで中和されたカルボキシレート基である請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記ポリウレタン／尿素が、ポリウレタン／尿素100g当たり10～120ミリ当量の化学的に組み込まれたカチオン基、並びに前記ポリウレタン／

尿素の重量を基にして約10重量%までのエチレンオキシド単位含有側鎖及び／又は末端親水鎖を含有するような量で親水基を含むイソシアネート反応性化合物が存在している請求項5に記載の方法。

【請求項9】 請求項1に記載の水性ポリウレタン／尿素分散液から製造した塗料。

【発明の詳細な説明】

【00001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアスパルテート基を介して組み込まれたアルコキシシラン基を含む水性ポリウレタン／尿素分散液、これらの分散液の製造方法、及び耐溶剤性等の性質を改善した塗料の製造のためのその使用に関する。

【00002】

【従来の技術】 線状又は架橋水性ポリウレタン／尿素分散液の製造は公知であり、例えば米国特許第3, 479, 310号、4, 066, 591号、4, 092, 286号、4, 108, 814号、4, 237, 264号及び4, 238, 378号は、線状ポリウレタン／尿素を開示しており、米国特許第3, 870, 684号、4, 203, 883号及び4, 408, 008号は、架橋ポリウレタン／尿素を開示している。水性ポリウレタン／尿素分散液は、編織布、プラスチック、木材、ガラス織維及び金属等の種々の支持体の接着剤又は塗料等の広範な商業用途に使用することができる。これらの塗料は、耐薬品性、耐摩耗性、柔軟性、引張強さ、弾性及び耐久性をはじめとする多数の望ましい性質をもつ、水性ポリウレタン／尿素分散液から製造した塗料のこれらの性質は溶剤系ポリウレタンラッカから得られる塗料の性能レベルと同等又はそれ以上の場合もある。市販ポリウレタン／尿素分散液から製造した塗料から得られる性質レベルにもかかわらず、これらの性質、特に耐水性、耐溶剤性、耐候性及び物性（例えば耐摩耗性）を高めるこことは常に必要とされている。

【00003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、これらの性質を備えながら水性ポリウレタン分散液の他の有用な性質も維持する塗料を製造するために使用可能な水性ポリウレタン／尿素分散液を提供することである。この目的は、本発明によると、アスパルテート基を介して組み込まれたアルコキシシラン基を含む水性ポリウレタン／尿素分散液を製造することにより達成することができる。アルコキシシラン基を含む水性ポリウレタン分散液は公知であり、例えば米国特許第5, 041, 494号、5, 354, 808号及び5, 554, 686号に開示されている。しかし、これらの出願は、本発明の要件のようにアスパルテート基を介してアルコキシシラン基を組み込んでいない。本発明によりアルコキシシラン基を組み込む利点は、第1級アミノ基を介してシロキサン基を組み込む場合よりもシロキサン基含量の高い安定

な分散液が得られるという点にある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、アルコキシラン基及びアスパルテート基を含む化合物とイソシアネート基との反応により組み込まれたアルコキシラン基(Si, MW 28として計算)をポリウレタン/尿素の重量を基にして0.5~6重量%含むポリウレタン/尿素の水性ポリウレタン/尿素分散液に関する。本発明は、

A) 高分子量ポリオール、場合により低分子量イソシアネート反応性化合物及び場合により親水基を含むイソシアネート反応性化合物と有機ポリイソシアネートとを反応させることによりNCOプレポリマーを製造し、
B) NCOプレポリマーを水に分散する前、その間又はその後に、アルコキシラン基とアスパルテート基を含む化合物及び場合により他のアミン連鎖延長剤とNCOプレポリマーを反応させることにより、これらの水性ポリウレタン/尿素分散液を製造する方法にも関し、アルコキシラン基及びアスパルテート基を含む化合物は、ポリウレタン/尿素の重量を基にして0.5~6重量%のアルコキシラン基(Si, MW 28として計算)を組み込むために十分な量で存在している。最後に、本発明はこれらの水性ポリウレタン/尿素分散液から製造した塗料にも関する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明によると、「ポリウレタン/尿素」なる用語はウレタン及び/又は尿素基を含むポリマーを意味する。本発明による水性ポリウレタン/尿素分散液は、1段法又は2段法、好みましくは2段法により製造することができる。1段法では、全成分を1段階で混合及び反応させる。2段法では、第1段階でNCOプレポリマーを形成した後、第2段階でアルコキシラン基及びアスパルテート基を含む化合物、並びに場合により低分子量イソシアネート反応性連鎖延長剤と反応させ、水性媒体と混合する前、その間又はその後にポリウ



に対応する化合物を挙げることができ、式中、Xは1~100℃未満でイソシアネート基に対して不活性な同一又は異なる有機基を表し、但しこれらの基の少なくとも1個はアルコキシ又はアシルオキシ基であり、ZはCOOR₁又は芳香族環を表し、R₁及びR₂は同一又は異なり、100℃以下の温度でイソシアネート基に対して不活性な有機基を表し、R₁及びR₂は同一又は異なり、水素又は100℃以下の温度でイソシアネート基に対して不活性な有機基を表し、nは1~8の整数である。

【0006】式Iの化合物は公知であり、参考資料として本明細書の一部とする米国特許第5,364,955

号に開示されている。これらの化合物は式Iに対応するアミノアルキルアルコキシランを式:



に対応するマレイイン酸、フマル酸又は桂皮酸エステルと反応させることにより製造することができる。式I~I-1中、Xは100℃未満でイソシアネート基に対して不活性な同一又は異なる有機基を表し、但しこれらの基の少なくとも1個はアルコキシ又はアシルオキシ基、好みましくは炭素原子数1~4のアルキル又はアルコキシ基、より好みましくはアルコキシ基であり、ZはCOOR₁又は芳香族環、好みましくはCOOR₂を表し、R₁及びR₂

は同一又は異なり、100°C以下の温度でイソシアネート基に対して不活性な有機基、好ましくは炭素原子数1~9のアルキル基、より好ましくはメチル、エチル又はブチル基を表し、R₁及びR₂は同一又は異なり、水素又は100°C以下の温度でイソシアネート基に対して不活性な有機基、好ましくは水素を表し、nは1~8、好ましくは2~4の整数、より好ましくは3である。Xがメトキシ、エトキシ又はプロポキシ基、より好ましくはメトキシ又はエトキシ基、最も好ましくはメトキシ基を表し、nが3である化合物が特に好ましい。

【0009】式Iの利用可能なアミノアルキルアルコキシシランの例としては、2-アミノエチルジメチルメトキシシラン、6-アミノヘキシルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、5-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、5-アミノベンチルトリメトキシシラン、5-アミノベンチルトリエトキシシラン及び3-アミノプロピルトリソプロポキシシランが挙げられる。3-アミノプロピルトリメトキシシランと3-アミノプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。ポリアスパルテートの製造に使用するに利用可能な、場合により置換基をもつ桂皮酸、フマル酸又は桂皮酸エステルの例としては、マレイン酸及びフマル酸のジメチル、ジエチル、ジブチル（例えばジエーピーチル）、ジアミル、ジエーピーチルヘキシルエステルと前記及び/又は他のアルキル基をベースとする混合エステル；桂皮酸のメチル、エチル及びブチルエステル；並びに2位及び/又は3位をメチルで置換した対応するマレイン酸、フマル酸及び桂皮酸エステルが挙げられる。マレイン酸のジメチル、ジエチル及びジブチルエステルが好ましく、ジエチル及びジブチルエステルが特に好ましい。

【0010】第1級アミンとマレイン酸、フマル酸又は桂皮酸エステルから式Iのアスパルテートを形成する反応は公知であり、例えばE-P-A-0、403、921、DE-OS 1,670,812及びDE-OS 2,158,945に記載されている。アルコキシシラン官能性アミンとマレイン酸又はフマル酸エステルの反応は、これらの刊行物のいずれにも示唆されていないが、この反応は米国特許第5,364,955号に記載されている。アスパルテートの製造は、例えば第1級アミノ基1個当たり少なくとも1個、好ましくは1個のオレフィン二重結合が存在するような割合で出発材料を使用して、0~100°Cの温度で実施することができる。反応後に過剰の出発材料を留去する。反応は溶剤の存在下でも不在下でも実施できるが、溶剤を使用するのではありません好ましくない。溶剤を使用する場合には、利用可能な溶剤の1例はジオキサンである。式IIの化合物は無色~薄黄色である。アルコキシシラン及びアスパルテート基を含む化合物は、ポリウレタン/尿素の重量を基にして最低0.5重量%、好ましくは1.0重量%、

より好ましくは1.3重量%から最高6重量%、好ましくは4重量%、より好ましくは3重量%までのアルコキシシラン基（S₁、MW 28として計算）を組み込むために十分な量で存在する。

【0011】ポリウレタン/尿素を製造するために利用可能なポリイソシアネートは公知であり、例えば式R (NCO)₂（式中、Rは約1.12~1.000、好ましくは約1.40~4.00の分子量をもつ有機ジイソシアネートからイソシアネート基を除去することにより得られる有機基を表す）により表される有機ジイソシアネートである。本発明による方法に好ましいジイソシアネートは、上記式中、Rが炭素原子数4~18の2価脂族炭化水素基、炭素原子数5~15の2価環式炭化水素基、炭素原子数7~15の2価芳香族炭化水素基又は炭素原子数6~15の2価芳香族炭化水素基を表す化合物である。

【0012】利用可能な有機ジイソシアネートの例としては、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-及び1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-2-イソシアナトメチルシクロヘキサン、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート又はIPDI）、ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン、1,3-及び1,4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン、2,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、ビス（4-イソシアナト-3-メチルシクロヘキシル）メタン、 α 、 α' 、 α'' -テトラメチル-1,3-及び/又は1,4-キシリレンジイソシアネート、1-イソシアナト-1-メチル-4-(3-イソシアナトメチルシクロヘキサン、2,4-及び/又は2,6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート、1,3-及び/又は1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-及び/又は2,6-トルイレンジイソシアネート、2,4-及び/又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び1,5-ジイソシアナトナフタレン並びにその混合物が挙げられる。3個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート（例えば4-イソシアナトメチル-1,8-オクタメチレンジイソシアネート）、芳香族ポリイソシアネート（例えば4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート）及びアニリン/ホルムアルデヒド縮合物をホスゲン化することにより得られるポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートも使用できる。

【0013】好ましいジイソシアネートは、ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシア

ネット、特にピースー（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン及びイソロジンヨシアネートである。NCOプロペリマーを製造するために上記有機ジイソシアネートを反応させることができるとも2個のイソシアネート反応性基を含む有機化合物は、400～約6,000、好ましくは800～約3,000の分子量をもつ高分子量化合物と、400未満の分子量をもつ低分子量化合物（連鎖延長剤）との2種に分類することができる。分子量は数平均分子量（ M_n ）であり、末端基分析（OH価）により決定される。高分子量化合物の例は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリヒドロキシポリカーボネート、ポリヒドロキシポリアセタール、ポリヒドロキシポリアクリレート、ポリヒドロキシポリエステルアミド及びポリヒドロキシポリチオエーテルである。ポリエステルポリオール、ポリユーテルポリオール及びポリヒドロキシポリカーボネートが好ましい。

【0014】利用可能なポリエステルポリオールとしては、多価、好ましくは2価アルコールが挙げられ、3価アルコールでもよく、また、多塩基性、好ましくは2塩基性カルボン酸でもよい。これらのポリカルボン酸の代わりに、対応する無水カルボン酸もしくは低級アルコールのポリカルボン酸エステル又はその混合物を使用してポリエステルを製造することもできる。ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族及び/又は複素環式のいずれでもよく、例えばハログン原子で置換されていてもよいし、及び/又は不飽和でもよい。ポリカルボン酸の例としては、コハク酸、アジビン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラクロロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水グタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、モノマー脂肪酸と混合してもよいイドマー及びトイマー脂肪酸（例えばオレイン酸）、ジメチルテレフタレート及びビスグリコールテレフタレートが挙げられる。利用可能な多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール；プロピレングリコール（1, 2）及び（1, 3）；ブチレングリコール（1, 4）及び（1, 3）；ヘキサンジオール（1, 6）；オクタンジオール（1, 8）；ネオオベンチルグリコール；シクロヘキサンジメタノール（1, 4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン）；2-メチル-1, 3-ブチジオール；2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール；トリエチレングリコール；テトラエチレングリコール；ポリエチレングリコール；ジプロピレングリコール；ポリブロピレングリコール；ジブチレングリコール及びポリブチレングリコール、グリセリン並びにトリメチロールプロパンが挙げられる。ポリエステルはカルボキシル末端基の一部も含んでいてもよい。ラクトンのポ

リエステル（例えばε-カプロラクトン）又はヒドロキカルボン酸（例えばε-ヒドロキシカプロン酸）も使用できる。

【0015】ヒドロキシル基を含むポリカーボネートとしては、プロパンジオール（1, 3）、ブタンジオール（1, 4）及び/又はヘキサンジオール（1, 6）、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール又はテトラエチレングリコール等のジオール類と、ホスゲン、ジアリールカーボネート（例えばジフェニルカーボネート）又は環状カーボネート（例えばエチレン又はプロピレンカーボネート）の反応から得られる生成物等のそれ自体公知のものが挙げられる。上記ポリエステル又はポリラクトンとホスゲン、ジアリールカーボネート又は環状カーボネートとから得られるポリエステルカーボネートも利用できる。

【0016】利用可能なポリエーテルポリオールは、反応性水素原子を含む出発化合物と例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド、テトラヒドロフラン、エビクロロヒドリン等のアルキレンオキシド又はこれらのアルキレンオキシドの混合物の反応により公知方法で得られる。ポリエーテルは、エチレンオキシド単位含量を約10重量%以下とすることが好ましい。エチレンオキシドを加えずに得られたポリエーテルを使用するのも好ましい。反応性水素原子を含む利用可能な出発化合物としては、ポリエステルポリオールの製造に関して上記に挙げた多価アルコール類以外に、水、メタノール、エタノール、1, 2, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、ベンタエリトリトル、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシド、スクロース、フェノール、イソノニルフェノール、レンルシノール、ヒドロキノン、1, 1, 1-又は1, 1, 2-トリス（ヒドロキシフェニル）エタンが挙げられる。アミン化合物を含む出発化合物の反応により得られたポリエーテルも使用できるが、本発明で使用するのあまり好ましくない。これらのポリエーテルの例と利用可能なポリヒドロキシポリアセタール、ポリヒドロキシポリアクリレート、ポリヒドロキシポリエステルアミド、ポリヒドロキシポリアミド及びポリヒドロキシポリチオエーテルは、参考資料として本明細書の一部とする米国特許第4, 701, 480号に開示されている。

【0017】上記高分子量ポリオールの存在は任意であるが、ポリウレタン/尿素の重量を基にして少なくとも5重量%を使用すると好ましく、少なくとも10重量%を使用するとより好ましい。これらのポリオールの最大量は、ポリウレタン/尿素の重量を基にして好ましくは7.5重量%、より好ましくは7.5重量%とする。400までの平均分子量をもつ低分子量イソシアネート反応性成分子量は、ポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオールの製造に関して上記に挙げた多価アルコール類、

好ましくは2価アルコール類と、後述する低分子量ポリアミン、好ましくはジアミンから選択される。参考資料として本明細書の一部とする米国特許第5, 569, 706号に開示されているようなアルジミンも利用できる。イソシアネット重付加反応で2官能性であることが好ましい上記成分に加え、単官能性成分を使用してもよいし、NCOプレボリマー又はポリウレタン／尿素の僅かな分枝が所望される特殊な場合には、ポリウレタン化学で一般に公知の3官能価以上の成分（例えばトリメチロールプロパン）を少量使用してもよい。しかし、NCOプレボリマーは、実質的に線状であるべきであり、これはプレボリマー出発成分の平均官能価を約2.1未満に維持することにより達せられる。

【0018】ポリウレタン／尿素を水性媒体に安定に分散できるようにするために、イオン基又は潜在イオン基及び／又は側鎖又は末端親水性エチレンオキシド単位をポリウレタン／尿素に化学的に組み込む。イオン基又は潜在イオン基は、アニオニン基でもカチオニン基でもよいが、アニオニン基のほうが好ましい。アニオニン基の例としてはカルボキシレート基とスルホネート基が挙げられ、カチオニン基の例としてはアンモニウム基及びスルホニウム基が挙げられる。イオン基は、ポリウレタン／尿素100g当たり0～200ミリ当量のイオン基含量を提供するために十分量を組み込む。イオン基又は潜在イオン基を組み込む場合には、ポリウレタン／尿素100g当たり少なくとも10ミリ当量、好ましくは少なくとも20ミリ当量のイオン基含量を提供するために十分な量を組み込むことが好ましい。イオン基含量の上限は、ポリウレタン／尿素100g当たり、好ましくは180ミリ当量、より好ましくは1000ミリ当量である。

【0019】親水性エチレンオキシド単位の含量は、ポリウレタン／尿素の重量を基にして約10重量%まで、好ましくは約8重量%まで、より好ましくは約1～6重量%、最も好ましくは約2～6重量%とする。更に、化学的に組み込む許容可能な親水性エチレンオキシド単位の約7.5%までを公知の非イオン外部乳化剤で置換してもよく、このような乳化剤としては、アルカリール型（例えばポリオキシエチレンオキシエチレン／アルキルエーテル型（例えばポリオキシエチレンオキシエチレンラウリルエーテル又はアルキルエーテル型（例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル又はポリオキシエチレンオキシエチレンラウリルエーテル）、アルキルエチステル型（例えばポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンオレエート又はポリオキシエチレンステアレート）及びポリオキシエチレンベンジル化フェニルエーテル型のものが挙げられる。

【0020】イオン基又は潜在イオン基は、NCOプレボリマーに化学的に組み込んでもよいし、プレボリマーからポリウレタン／尿素を形成するために使用する連鎖延長剤を介して化学的に組み込んでもよい。これらの基を組み込むために利用可能な化合物としては、

i) イオン基又は潜在イオン基を含むモノイソシアネット又はジイソシアネット及び、

i i) イソシアネット重付加反応で単官能性又は2官能性であり、イオン基又は潜在イオン基を含む化合物が挙げられる。

イオン基は、ポリウレタン／尿素の形成前、形成中又は形成後のいずれかに対応する潜在イオン基を中和することにより形成される。潜在イオン基をポリウレタン／尿素に組み込む前に中和する場合には、イオン基を直接組み込む。ポリウレタン／尿素の形成後に中和する場合には、潜在イオン基を組み込む。

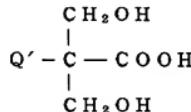
【0021】カルボキシレート基、スルホネート基及び第4級窒素基を組み込むために利用可能な化合物は、その開示内容を参考資料として本明細書の一部とする米国特許第3, 479, 310号、4, 108, 814号及び4, 303, 774号に記載されている。第3級スルホニウム基を組み込むために利用可能な化合物は、同様に参考資料として本明細書の一部とする米国特許第3, 419, 533号に記載されている。NCOプレボリマーに組み込むのに好ましいスルホネート基は米国特許第4, 108, 814号に開示されているジオールスルホン酸又はジオールスルホネートである。潜在イオン基をイオン基に変換するための中和剤は、上記米国特許に記載されており、本明細書でも後述する。本発明の関連では、「中和剤」なる用語は潜在イオン基をイオン基に変換するために有用な全種物質を意味する。

【0022】1段法又は2段法でポリウレタン／尿素に組み込むのに好ましいカルボキシレート基は一般式：



のヒドロキシカルボン酸から誘導され、式中、Qは炭素原子数1～12の直鎖又は分枝鎖炭化水素基を表し、x及びyは1～3の値を表す。これらのヒドロキシカルボン酸の例としてはクエン酸及び酒石酸が挙げられる。好ましい酸は、上記式中、x = 2及びy = 1の化合物である。これらのヒドロキシカルボン酸は、参考資料として本明細書の一部とする米国特許第3, 412, 054号に記載されている。ヒドロキシカルボン酸の好ましい群は、構造式：

【化2】



により表される α 、 α -ジメチロールアルカン酸であり、式中、Q'は水素又は炭素原子数1～8のアルキル基である。最も好ましい化合物は α 、 α -ジメチロールブロピオシン酸であり、即ち上記式中、Q'がメチルである。

【0023】2段法の第2段階でNCOプレポリマーをポリウレタン／尿素に変換するために使用する連鎖延長剤を介してアニオン基又は潜在アニオン基を組み込む場合には、米国特許第3, 539, 483号に開示されているジアミノカルボン酸もしくはカルボキシレート又は2, 6-ジアミノヘキサン酸の塩等のアニオン基又は潜在アニオン基を含むアミノ官能性化合物を使用する場合には、イセチオニ酸の塩又は好ましくは式：



(式中、A及びBは炭素原子数2～6の脂肪族炭化水素基、好ましくはエチレン基を表す)のジアミノスルホネートを使用する連鎖延長剤を介して組み込むことができる。

【0024】イオン基をポリウレタン／尿素に組み込むのにプレポリマーを介するか連鎖延長剤を介するかは重要なではない。従つて、プレポリマー又は連鎖延長剤の一方のみを介してイオン基を組み込んでよいし、イオン基の一部を各別法により導入してもよい。但し、ポリウレタン／尿素分散液製造における工程変動を広くできるという理由から、プレポリマーを介してイオン基を導入するほうが好ましい。側鎖又是末端親水性エチレンオキシド単位を組み込むために利用可能な化合物は、イソシアネート重付加反応に関して実質的に非反応性の溶剤であるならば、溶剤の存在下でプレポリマーを製造してもよい。利用可能な溶剤の例としては、ジメチルホルムアミド、エステル、エーテル、ケトエステル、ケトン(例えばメチルエチルケトン及びアセトン)、グリコールエーテルエステル、塩素化炭化水素、脂肪族及び脂環式炭化水素置換ビロリジノン(例えばN-メチル-2-ビロリジノン)、水素化フラン、芳香族炭化水素並びにその混合物が挙げられる。上記有機溶剤に加え、プレポリマーの製造中及びその製品である塗料組成物に用いる溶剤としてケイ素含有反応性希釣剤も使用することができる。これらの反応性希釣剤の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン及びジメチルジエトキシシランが挙げられる。

【0025】これらの化合物の例は、(その開示内容を参考資料として本明細書の一部とする)米国特許第3, 905, 929号、3, 920, 598号及び4, 190, 566号に開示されている。好ましい親水性成分は、エチレンオキシド単位を含む末端親水鎖をもつモノビドロキシボリエーテルである。これらの親水性成分は、上記特許に記載されているように、エチレンオキシドと場合により別のアルキレンオキシド(例えばプロピレンオキシド)を使用してメタノールやn-ブタノール等の単官能性スターターをアルコキシル化することにより製造することができる。2段法では、少なくとも2個のイソシアネート反応性基を含む高分子量有機成分、場合により少なくとも2個のイソシアネート反応性基を含む低分子量有機成分及び場合により少なくとも1個のイオン基、少なくとも1個の潜在意オニン基又は親水性エチレンオキシド単位を含む化合物とポリイソシアネート成

分を反応させることによりNCOプレポリマーを製造する。イソシアネート基とイソシアネート反応性基との当量比は、約1. 1～5、好ましくは約1. 2～3、最も好ましくは約1. 3～2. 0に維持する。NCOプレポリマーを製造するには、上記成分を同時に反応させてもよいし、順次反応させてもよい。

【0026】プレポリマー製造中の反応温度は、一般に約150℃未満、好ましくは約50℃～130℃に維持する。未反応イソシアネート基の含量が理論量又は理論量を僅かに下回る量に低下するまで反応を続ける。最終プレポリマーの遊離イソシアネート含量は、プレポリマ一固体重量を基にして約1～20重量%、好ましくは約1～10重量%とすべきである。イソシアネート重付加反応に関して実質的に非反応性の溶剤であるならば、溶剤の存在下でプレポリマーを製造してもよい。利用可能な溶剤の例としては、ジメチルホルムアミド、エステル、エーテル、ケトエステル、ケトン(例えばメチルエチルケトン及びアセトン)、グリコールエーテルエステル、塩素化炭化水素、脂肪族及び脂環式炭化水素置換ビロリジノン(例えばN-メチル-2-ビロリジノン)、水素化フラン、芳香族炭化水素並びにその混合物が挙げられる。上記有機溶剤に加え、プレポリマーの製造中及びその製品である塗料組成物に用いる溶剤としてケイ素含有反応性希釣剤も使用することができる。これらの反応性希釣剤の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン及びジメチルジエトキシシランが挙げられる。

【0027】これらの反応性希釣剤を使用すると、2つの重要な利点が得られる。まず、環境上規制されている有機溶剤の含量の低い塗料組成物が得られる。第2に、反応性希釣剤はポリウレタン／尿素分散液の共反応体でもあるので、無機特性の増した組成物が得られる。これらの組成物から製造した塗料は、これらの反応性希釣剤を含まない組成物から製造した塗料とは異なる性能特性をもつ。潜在アニオン基をポリウレタン／尿素に組み込む前、その間又はその後にアニオン基に変換するために利用可能な中和剤又は第4級化剤は、第3級アミン、アルカリ金属カチオン又はアノニアである。これらの中和剤の例は、参考資料として本明細書の一部とする米国特許第4, 501, 852号及び4, 701, 480号に開示されている。好ましい中和剤はトリアルキル置換第3級アミンであり、例えばトリエチルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン及びN-メチルジエタノールアミンである。潜在カチオン基をカチオン基に変換するために利用可能な中和剤は、参考資料として本明細書の一部とする米国特許第3, 479, 310号及び3, 419, 533号に開示されて

【0028】親水性エチレンオキシド単位及び任意外部乳化剤と結合したときにポリウレタン／尿素最終生成物が安定な分散液となるために十分な量の潜在イオン基を中和する必要がある。一般に、潜在イオン基の少なくとも約7.5%、好ましくは少なくとも約9.0%を対応するイオン基に中和する。潜在イオン基からイオン基への変換は、例えば利用可能な中和剤を開示している上記特許に記載されているように、公知方法で実施される。NCOプレポリマーは、例えば“*Water-borne Polyurethanes*,” Rosthauserら, *Advances in Urethane Science and Technology*, Vol. 10, 121～162頁(1987)に記載されているようなポリウレタン化学で公知の方法により水性ポリウレタン／尿素分散液に変換することができる。ポリウレタン／尿素分散液製造方法の1例によると、NCOプレポリマーを製造し、連鎖延長及び／又は連鎖停止してポリウレタン／尿素を形成した後、水に分散する。この方法は、参考資料として本明細書の一部とする米国特許第3,479,310号に開示されている。

【0029】連鎖停止剤又は連鎖延長剤としてアミンをNCOプレポリマーと反応させる場合に、NCOプレポリマーをアミノ基含有化合物と反応させる方法としては、プレポリマーを水に分散した後、プレポリマーをアミノ基含有化合物と反応させる方法が好ましく、アミノ基含有化合物はNCOプレポリマーの分散前、分散中又は分散後に水と混合してもよい。アミノ基含有化合物は、

a) アルコキシシラン基及びアスパルテート基を含む1種以上の化合物をアミノ基含有化合物合計モルを基にして5～100モル%と、

b) アミノ基含有化合物合計モルを基にして0～90モル%のa) 以外のアミノ基含有化合物

を含む混合物であることが好ましい。>2のアミン官能価をもつ化合物を成分b) として使用することにより、ポリウレタン／尿素の分枝が得られる。

【0030】本発明の水性ポリウレタン／尿素分散液の2段製造方法の好適性では、NCOプレポリマーを成分a) 及びb) と反応させる。成分b) は、1個のアミノ基を含む化合物から選択してもよいが、平均アミン官能価即ち1分子当たりのアミン窒素数が約2～6のものが好ましく、より好ましくは約2～4、最も好ましくは約2～3である。所望の官能価は、ポリアミン混合物を使用することにより得られる。利用可能なアミンは主に、ツェレウイチノフ試験によるイソシアネート反応性水素をもつ2～6個のアミン基(例えば第1級又は第2級アミン基)を含む炭化水素ポリアミンである。ポリアミンは、一般に芳香族、脂肪族又は環式アミンであり、1～30個、好ましくは2～15個、より好ましくは2～10個の炭素原子を含む。これらのポリアミン

は、第1級又は第2級アミン基のようにイソシアネート基に対して反応性でない限り、付加的置換基を含んでいてよい。

【0031】成分b) として使用されるポリアミンの例としては、参考資料として本明細書の一部とする米国特許第4,408,008号に開示されているものが挙げられる。好ましいポリアミンとしては、エチレンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、1,2-及び1,3-ブロパンジアミン、異性ブタンジアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス-(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、キシレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチル-1,3-及び/又は-1,4-キシリレンジアミン、1-アミノ-1-メチル-4(3)-アミノメチルシクロヘキサン、2,4-及び/又は2,6-ヘキサヒドロトルイレンジアミン、ヒドラジン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、ペンタエチレンヘキサミンが挙げられる。1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロジアミン又はIPDA)、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス-(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、1,6-ジアミノヘキサン、ヒドラジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン及びペンタエチレンヘキサミンが特に好ましい。

【0032】本発明によるアミノ基含有化合物の使用量は、プレポリマー中のイソシアネート基の数に依存する。一般に、イソシアネート基とアミノ基との当量比は1.0:0.6～1.0:1.1、好ましくは1.0:0.8～1.0:0.98である。NCOプレポリマーとアミノ基含有化合物の反応は、一般に5～90℃、好ましくは20～80℃、より好ましくは30～60℃の温度で実施される。水性ポリウレタン分散液の固形分含量は60重量%まで、好ましくは15～60重量%、より好ましくは30～45重量%である。但し、所望の任意最低固形分含量まで分散液を希釈することが常に可能である。ポリウレタン／尿素の平均粒径は、1.0ミクロン未満、好ましくは0.001～0.5ミクロン、より好ましくは0.01～0.3ミクロンである。粒径が小さいと、分散される粒子の安定性が増すと共に、高い表面光沢をもつ薄膜を形成することができる。分散液は、他の分散液又は他の公知の添加剤(例えば充填剤、可塑剤、顔料、カーボンブラック、シリカゾル及び公知の均展剤、湿潤剤、消泡剤並びに安定剤)とブレンドしてもよい。

【0033】本発明による分散液の耐薬品性及び硬度を改善するためには、得られる組成物の重量を基にして70%までのコロイドシリカとブレンドしてもよい。この

改善は、コロイドシリカが各粒子の表面に $\text{Si}-\text{OH}$ 基をもつ二酸化ボリシリコンを含むためであると考えられる。これらの $\text{Si}-\text{OH}$ 基は、シランと反応し、無機修飾有機マトリックスとシリカ粒子の化学結合が生じると思われる。このため、硬質ドメインが軟質連続相で囲まれた、エラストマーと異なる特性が塗膜に付与されると考えられる。コロイドシリカの利用可能な例としては、種々の粒径と表面処理（例えば水酸化ナトリウム又は水酸化アンモニウム）をもつものが挙げられる。表面処理の例としてはアルカリ又は酸洗浄が挙げられる。アニオン基を含むボリウレタン/尿素には、アルカリ洗浄が好ましく、カチオン基を含むボリウレタン/尿素には酸洗浄が好ましい。

【0034】水性ボリウレタン/尿素分散液は、織布、不織布、革、紙、木材、金属、セラミック、石、コンクリート、ピューティング、ハードファイバー、藁、ガラス、磁器、多種多様のプラスチック、ガラス繊維の帯電防止及び防しづわ上げ用コーティング及び含浸；不織布用結合剤、接着剤、定着剤、貼合せ用接着剤、疎水化剤、可塑剤；例えばコルク粉末又はおが屑、ガラス織維、アスペスト、紙様材料、プラスチック又はゴム廃棄物、セラミック材料用結合剤；染染及び製紙産業における助剤；例えばガラス繊維用のサイズ剤としてのボリマー添加剤；並びに革仕上げに利用できる。種々の適用技術により得られる生成物の乾燥は、室温で実施してもよいし、高温で実施してもよい。生成物を硬化すると、水が蒸発し、シラン基が相互に反応して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成し、架橋を増す。このため、同等の性能レベルを達成するために従来技術の生成物ほど高分子量にする必要がない。従って、ボリウレタン/尿素は粘度が低く、固形分の高い生成物が得られ、あるいは溶剤所要量が減る。

【0035】以下の実施例中、全ての部及び百分率は特に指定しない限り重量に基づく。

実施例

実施例では、以下の成分を使用した。

ボリオール1

1, 6-ヘキサンジオール、オオベンチルグリコール及びアジビン酸から製造される数平均分子量1700、グリコール類のモル比65:35のポリエステルジオール。

ボリオール2

1, 6-ヘキサンジオールとアジビン酸とから製造される数平均分子量840のポリエステルジオール。

ボリオール3

数平均分子量1016のポリエステルジオール（Wito製品Formez 22-112）。

ボリオール4

ϵ -カプロラクトンの開環重合により得られる数平均分子量1250のポリエステルジオール（Union Carbide製品Tone 0230）。

ボリオール5

数平均分子量1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール（DuPont製品Terethane 1000）。

ボリオール6

当量1000のヘキサンジオールポリカーボネート。

モノオール1

n-ブタノール、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド（エチレンオキシドとプロピレンオキシドのモル比83:17）から製造される当量2150のモノヒドロキシポリエーテル。

モノオール2

エチレンオキシドから製造される当量550のメタノール誘導モノヒドロキシポリエーテル。

【0036】ポリイソシアネート1

アロファネート基及びイソシアヌレート基を含み、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートから製造され、イソシアネート含量20.3%、モノアロファネート基含量4.4%、モノマージイソシアネート含量<0.2%及び25°Cで約1100mPa.sの粘度をもつポリイソシアネート（Bayer Corporation製品Desmodur XP-7100）。

シランアスパルテート1

搅拌機、熱電対、窒素入口、添加漏斗及び冷却器を取り付けた5リットル容フラスコに、3-アミノプロピルトリエトキシシラン8.27当量を加えた。ジアルキルマレート8.27当量を2時間かけて添加漏斗で滴下した。添加中、反応器の温度を25°Cに維持した。反応器を更に5時間25°Cに維持し、生成物をガラス容器に取り、窒素ブランケットで密封した。1週間後、不飽和価は0.6であり、これは反応が~99%完了したこと示す。

シランアスパルテート2

搅拌機、熱電対、窒素入口、添加漏斗及び冷却器を取り付けた5リットル容フラスコに、3-アミノプロピルトリメトキシシラン8.27当量を加えた。ジアルキルマレート8.27当量を2時間かけて添加漏斗で滴下した。添加中、反応器の温度を25°Cに維持した。反応器を更に5時間25°Cに維持し、生成物をガラス容器に取り、窒素ブランケットで密封した。1週間後、不飽和価は0.6であり、これは反応が~99%完了することを示す。

【0037】実施例では、以下の略語を使用した。

イソシアネート：

IPDI：イソホロジイソシアネート

HMDI：ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）

メタン

HDI：1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート

遮断延長剤：

50 NPG：オオベンチルグリコール

17
BDO: 1, 4-ブタンジオール

EDA: エチレンジアミン

HH: ヒドラジン-1水和物

DETA: ジエチレントリアミン

可溶化剤:

DMPA: α , α -ジメチロールプロピオン酸

MDEA: メチルジエタノールアミン

触媒:

DBTDL: ジブチル錫ジラウレート

TEDA: トリエチレンジアミン (Air Products 製品 DABCO 33 LV)

虫和剤:

TEA: トリエチルアミン

シランアミン:

SA1: シランアスバルテート1

SA2: シランアスバルテート2

APS: 3-アミノプロピルトリメトキシシラン

溶剤:

NMP: N-メチル-2-ピロリジン

MEK: メチルエチルケトン

その他:

DBA: ジブチルアミン

PUD: ポリウレタン分散液

RS: 樹脂固形分

【0038】シランPUD1の調製

搅拌機、窒素入口、熱電対及び冷却器を取り付けた3颈フランジ付き樹脂フラスコに、113g (0.133当量) のボリオール1及び2.51g (0.0012当量) のモノオール1を加えた。この混合物を80°Cで溶融させた。溶融混合物にネオベンチルグリコール6.94g (0.133当量) 及びジメチロールプロピオン酸8.0g (0.119当量) を加えた。反応混合物の温度を120°Cまで上げ、混合物を溶融及び均質化した。反応混合物を90°Cまで冷却し、IPDI 70g (0.627当量) を一度に加えた。反応を100°Cで2時間維持すると、5.0%の理論NCOが得られた。N-メチルピロリジン (NMP) 48gを加え、温度を45°Cまで下げた後、トリエチルアミン4.84g (0.48当量、酸の80%) を加え、酸を中和した。中和した混合物を45°Cで10分間搅拌した。温度を60°Cまで上げた。88.11g (0.240当量) のシランアスバルテート2を加えた。反応混合物を60°Cに1時間維持した。樹脂フラスコに含まれる60°Cの水263gにプレボリマー292gを高剪断下に加えた。高剪断を30分間維持すると、少なくとも4週間安定な分散液が得られた。分散液は、樹脂固形分含量4.5%であり、NMP 7.4%を含有する。

【0039】シランPUD1から調製した塗料

100部のシラン官能性PUD1につき0.02部のジメチル錫ジラウレートを加えることにより、コートッド

18
パネル(coated panels) を作製した。樹脂製剤を8ミル未乾燥塗膜として流延し、～3.5ミル乾燥塗膜を得た。塗料は室温で30分間乾燥後、110°Cオープンに1時間入れた。塗膜は透明で光沢があり、軟質であり、100回のMEK往復摩擦に耐え、室温水に一晩浸漬後に良好な加水分解安定度を示した。

コロイドシリカを含むシランPUD1から調製した塗料PUD製剤 (4.5%固形分) をコロイドシリカ分散液 (Ludox AM-30コロイドシリカ、水中30%固形分) とブレンドした以外は、PUD1からのコートッドパネルの作製と同様に操作した。PUD1とコロイドシリカの比は樹脂固形分で換算して9:1、8:1、...、1:9 w/wと徐々に変化させた。製剤を8ミル未乾燥塗膜として流延し、～3.5ミル乾燥塗膜を得た。塗料は室温で30分間乾燥後、110°Cオープンに1時間入れた。PUD1とコロイドシリカとの比が9:1又は8:2の塗膜は透明で光沢があり、7:3の塗膜は光沢はあるが、非常に僅かに曇っており、コロイドシリカの比をもっと高くした塗膜は非常に曇っている。PUD1とコロイドシリカとの比が2:8と1:9の塗膜は脆く、皮膜を形成しなかった。良好な塗膜は全て100回のMEK往復摩擦に耐え、周囲温度の水に一晩浸漬後に良好な加水分解安定度を示した。

【0040】シランPUD2の調製

NMPの使用量を10gに抑え、中和用アミンとしてジメチルエタノールアミン (4.26g, 0.48当量) を使用し、60°Cの水201gをプレボリマーに加えた以外は、シランPUD1の調製に使用した手順に従ってシランPUDを調製した処、2%NMPを含有する固形分4.0%の安定な分散液が形成された。

シランPUD2から調製した塗料

100部のシラン官能性PUD2につき0.35部のTEDA触媒を加えることによりコートッドパネルを作製した。樹脂を5ミル未乾燥塗膜として流延し、～2ミル乾燥塗膜を得た。塗料は室温で30分間乾燥後、110°Cオープンに1時間入れた。別の塗膜は周囲条件で2週間硬化させた。どちらの塗膜も透明で光沢があり、軟質であり、25回のMEK往復摩擦に耐え、室温水に一晩浸漬後に良好な加水分解安定度を示した。その他の性質は表1に示す。

【0041】コロイドシリカを含むシランPUD2から調製した塗料

PUD製剤 (4.0%固形分) を上記コロイドシリカ分散液とブレンドした以外は、PUD2からのコートッドパネルの作製と同様に操作した。PUD2とコロイドシリカの比は樹脂固形分で換算して9:1、8:1、...、4:6 w/wと徐々に変化させた。製剤を5ミル未乾燥塗膜として流延し、～2ミル乾燥塗膜を得た。塗料は室温で30分間乾燥後、110°Cオープンに1時間入れた。別の組の塗料は周囲条件で硬化させた。PUD2

とコロイドシリカとの比が9:1又は6:4の塗膜は透明で光沢があり、5:5の塗膜は光沢はあるが、非常に僅かに曇っており、コロイドシリカとの比をもっと高くした塗膜は非常に曇っていた。PUD2とコロイドシリカとの比が4:6と3:7の塗膜は脆く、皮膜を形成し*

表1

* なかった。良好な塗膜は周囲温度の水に一晩浸漬後に良好な加水分解安定度を示した。その他の性質は表1に示す。

【0042】

【表1】

PUD 2 重量%	コロイド シリカ 重量%	光沢		DOI	鉛筆硬度	MEK 往復摩擦 回数
		60°	20°			
100	0	95	66	13	2H	25
90	10	86	42	15	2H	33
80	20	88	51	16	2H	60
70	30	87	46	17	2H	>100
60	40	75	37	16	3H	>100
50	50	83	43	14	3H	>100

【0043】光沢はASTM D-523-85に準じて測定した。DOIはGM 9101P-塗膜の画像識別評価試験に準じて測定した。鉛筆硬度はASTM D-3363-75に準じて測定した。MEK往復摩擦回数はメチルエチルケトンに浸したチーズクロースで各パネルを擦ることにより測定した。コートッドパネル1往復を1回の往復摩擦とする。

【0044】シランPUD3の調製

シランPUD1を調製するために使用した手順に従ってシランPUDを調製した。NMP10gの代わりにテトラエトキシシラン10gを使用した以外はPUD2の手順を繰り返した。付加溶剤を含まない固形分40%の安定な分散液が形成された。

シランPUD3から調製した塗料

100部のシラン官能性PUD3につき0.35部のTEDA触媒を加えることによりコートッドパネルを作製した。樹脂を5ミル未乾燥塗膜として流延し、~2ミル乾燥塗膜を得た。塗料は室温で30分間乾燥後、110℃オーブンに1時間入れた。塗膜は透明で光沢があり、軟質であり、18回のMEK往復摩擦に耐え、室温水に

一晩浸漬後に良好な加水分解安定度を示した。その他の性質は表2に示す。

【0045】コロイドシリカを含むシランPUD3から調製した塗料

PUD製剤(40%固形分)を上記コロイドシリカ分散液とブレンドした以外は、PUD3からのコートッドパネルの作製と同様に操作した。PUD3とコロイドシリカとの比は樹脂固形分で換算して9:1、8:1、...、4:6wt/wtと徐々に変化させた。製剤を5ミル未乾燥塗膜として流延し、~2ミル乾燥塗膜を得た。塗料は室温で30分間乾燥後、110℃オーブンに1時間入れた。別の組の塗料は周囲条件で硬化させた。PUD3とコロイドシリカの比が9:1又は6:4の塗膜は透明で光沢があり、5:5の塗膜は光沢はあるが、非常に僅かに曇っており、コロイドシリカの比をもっと高くした塗膜は非常に曇っていた。良好な塗膜は周囲温度の水に一晩浸漬後に良好な加水分解安定度を示した。その他の性質は表2に示す。

【0046】

【表2】

表2

PUD 3 重量%	コロイド シリカ 重量%	光 沢		DOI	鉛筆硬度	MEK 往復摩擦 回数
		60°	20°			
100	0	82	44	12	2H	18
90	10	82	42	10	2H	38
80	20	75	36	9	2H	>100
70	30	87	64	14	H	>100
60	40	71	30	8	2H	>100
50	50	70	29	6	2H	>100
40	60	65	27	8	2H	>100

【0047】シランPUD4の調製

加热マンテル、冷却器、攪拌羽根、窒素入口及び温度調節器付き温度計を取り付けた1リットル容反応フラスコ中でプレポリマーを調製した。105.61g(0.1242当量)のポリオール1と、ネオペンチルグリコール(NPG)6.99g(0.1343当量)と、2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(DMPA)11.25g(0.1679当量)と、N-メチルピロリジン(NMP)30.34gを混合し、80℃まで加熱し、混合物を溶融及び均質化した。混合物にIPDI55.96g(0.5037当量)を一度に加えた。混合物にジブチル錫ジラウレート0.20gを加えた。混合物を80℃で2時間反応させた。酸基の80%を中和するために十分な量である5.99g(0.0672当量)のトリエチルアミンを加えた。中和した混合物を70℃で10分間攪拌した。その後、22.97g(0.0604当量)のシランアスパルテート1を加え、プレポリマーを80℃に1.5分間加熱した。室温水331.30gをプレポリマーに高剪断下に加えた。高剪断と60℃の温度を1時間維持すると、安定な半透明分散液が得られた。分散液の化学組成と性質を表3に示す。

【0048】シランPUD5の調製

(中和用アミンの前にシランアスパルテートを加えた以外は)シランPUD4を調製するために使用した手順に従い、表3に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。シランアスパルテート1の代わりにシランアスパルテート2を使用した。得られたシランPUDはシラ

ンPUD4よりもSi含量の高い安定な白色(white)分散液であった。分散液の化学組成と性質を表3に示す。

シランPUD6の調製

シランPUD5を調製するために使用した手順に従い、表3に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。得られたシランPUDは、シランPUD4とシランPUD5よりもSi含量の高い安定な白色分散液であった。分散液の化学組成と性質を表3に示す。

【0049】シランPUD7の調製-比較例

シランPUD5を調製するために使用した手順に従い、表3に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。シランアスパルテート2の代わりに第2級アミンであるジブチルアミンを使用した。得られたシランPUDは白色分散液であり、沈殿し、貯蔵不安定であった。

シランPUD8の調製-比較例

1) シランアスパルテート2を調製するために使用した3-アミノプロピルトリメトキシシランをシランアスパルテート2の代わりに使用し、2) 水の添加前にシランをプレポリマーと反応させる代わりにシランを水と混合した以外は、シランPUD5を調製するために使用した手順に従い、シランPUDを調製した。水とシランの混合物を加えるとプレポリマーはすぐに凝集した。

【0050】本実施例から明らかなように、従来技術による未修飾シランを使用するよりも本発明によるシランアスパルテートを使用したほうが多量のシラン基を組み込むことができる。

【0051】

【表3】

表3 - 順法により調製したシランPUD 4~8

成分	4	5	6	7 (比較例)	8 (比較例)
I P D I	55.96	55.91	58.18	55.91	55.91
ポリオール 1	105.61	85.55	68.23	85.55	85.55
N P G	6.99	4.72	3.63	4.72	4.72
D M P A	11.25	11.24	11.68	11.24	11.24
D B T D L	0.20	0.16	--	0.16	0.16
T E A	6.80	6.79	7.06	6.79	5.79
S A 1	22.67		66.31		--
S A 2		46.74			
D B A				16.48	
A P S					22.83
N M P	30.34	30.62	31.20	34.78	27.04
H ₂ O	331.30	254.01	253.7	219.12	236.39
S i 含量、%	0.81	1.83	2.28	0.0	1.99
N C O / N H + O H	1.03	1.03	1.05	1.03	1.03
R S、%	35.0	40.0	40.0	40.0	40.0
合計分散液に対する %N M P	5.30	6.2	6.2	8.0	6.0
R Sに対する %C O O H	1.86	1.85	1.90	2.17	2.1
外観	半透明	白色	白色	白色	ゲル化
粘度 (25°C mPa.s)	30.0	40.0	90.0	32.5	--
p H	7.5	7.4	7.5	7.5	--

【0052】シランPUD 4~7からの塗料の調製

シランPUD 4~7の各々から2種のコーテッドパネルを作製した (PUD 8はゲル化したので、塗料の調製には利用できなかった)。一方の組の塗料は150°Cで30分間硬化させ、他方の組の塗料は室温で硬化させた。各組の樹脂を5ミル未乾燥塗膜として流延し、~2ミル乾燥塗膜を得た。各組4種の異なる塗料組成の樹脂を使用した。組成1は樹脂固形分の0.75%の水酸化アンモニウムをシランPUDに加えた。

30 組成2は樹脂固形分の1.0% (0.3%固形分対固形分)のT E D AをシランPUDに加えた。組成3はPUDの30%の上記コロイドシリカを加えた。組成4は上記量の水酸化アンモニウムとコロイドシリカを加えた。塗料の調製後、M E K往復摩擦を試験した。結果を表4に示す。

【0053】

【表4】

表4

M E K往復摩擦シランPUDから調製した塗料

硬化条件 105°C、30分	4	5	6	7 (比較例)
組成1	35	100	100	0
組成2	25	90	100	20
組成3	26	100	--	0
組成4	100	100	100	0
風乾				
組成1				
1週	8	4	3	5
2週	10	10	5	10
6週	17	4	15	10
組成2				
1週	8	8	14	0
2週	8	10	10	0
6週	8	15	10	0
組成3				
1週	10	6	10	2
2週	10	10	15	2
6週	10	15	8	30
組成4				
1週	7	13	20	0
2週	20	10	10	0
6週	55	25	10	0

【0054】本発明によりシランアスパルテートから調製した塗料と、シラン基を含まないシランPUD7から調製した塗料を比較すると、良好な耐溶剤性を得るためにシラン基が必要であることが明らかである。

【0055】シランPUD9の調製

シランPUD5を調製するために使用した手順に従い、表5に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。ポリオール1の代わりにもつ分子量の低いポリオール2を使用した。得られたシランPUDは安定な半透明分散液であった。分散液の化学組成と性質を表5に示す。

シランPUD10の調製

シランPUD5を調製するために使用した手順に従い、表5に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。溶剤としてメチルエチルケトンを使用し、酸成分を溶解させるために必要な量までNMPの量を減らした。分散段階の完了後にM E Kを減圧留去すると、半透明の安定な分散液が得られた。分散液の化学組成と性質を表5に示す。

シランPUD11の調製

30 30 シランPUD5を調製するために使用した手順に従い、表5に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。I P D I の代わりにHDIを使用した。得られたシランPUDは半透明分散液であり、1週間後に僅かに分離した。分散液の化学組成と性質を表5に示す。

【0056】シランPUD12の調製

シランPUD5を調製するために使用した手順に従い、表5に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。連鎖延長剤としてエチレンジアミンを使用した。得られたシランPUDは安定な半透明分散液であった。分散液の化学組成と性質を表5に示す。

シランPUD13の調製

シランPUD12を調製するために使用した手順に従い、表5に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。シランアスパルテート1の代わりにシランアスパルテート2を使用した。得られたシランPUDは安定な半透明分散液であった。分散液の化学組成と性質を表5に示す。

【0057】

【表5】

27
表5-順法により調製したシランPUD 9~13

成分	9	10	11	12	13
I P D I	73.44	50.86		48.71	48.90
H D I			26.52		
ポリオール 1		85.55	68.28	85.55	85.55
ポリオール 2	77.73				
N P G	7.57	6.36	3.62		
EDA				3.95	3.87
D M P A	14.76	10.22	7.05	8.78	8.83
D B T D L	--	0.16	--	--	0.18
T E A	8.92	6.18	4.26	5.91	5.94
S A 1	30.14	20.87	14.4	19.99	
S A 2					19.37
N M P	30.55	9.21	19.01	26.61	26.62
M E K		45.44			
H ₂ O	328.31	254.72	349.99	290.05	373.17
S i 含量、%	1.06	0.81	0.81	0.80	0.87
N C O / N H + O H	1.05	1.03	1.05	1.00	1.00
R S、%	35.0	40.0	25.0	35.0	30.0
合計分散液に対する%N M P	5.30	2.03	3.80	5.30	4.80
R Sに対する%C O O H	2.40	1.86	1.87	1.85	1.88
外観	半透明	半透明	半透明	透明	半透明
粘度(25°C mPa.s)	102.5	112.5	62.5	69	207
p H	7.3	7.5	7.2	9.7	9.7

【0058】シランPUD 9~13からの塗料の調製
シランPUD 4~7について記載した手順に従い、シランPUD 9~13から塗料を調製した。MEK往復摩擦試験の結果は、PUD 4~6で得られた結果と同様であった。

シランPUD 14の調製

シランPUD 5を調製するために使用した手順に従い、表6に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。シランアスパルテート1の代わりにシランアスパルテート2を使用した。得られたシランPUDは安定な半透明分散液であった。分散液の化学組成と性質を表6に示す。

シランPUD 15の調製

シランPUD 14を調製するために使用した手順に従い、表6に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。本実施例では、I P D Iと3官能性イソシアネートであるポリイソシアネート1の混合物を使用した。得られたシランPUDは安定な半透明分散液であった。分散液の化学組成と性質を表6に示す。

【0059】シランPUD 16の調製

シランPUD 14を調製するために使用した手順に従

30 い、表6に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。連鎖延長剤としてブタンジオールを使用した。得られたシランPUDは安定な半透明分散液であった。分散液の化学組成と性質を表6に示す。

シランPUD 17の調製

シランPUD 14を調製するために使用した手順に従い、表6に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。カチオン基を提供するためにメチルジエタノールアミンを使用した。得られたシランPUDは安定な白色分散液であった。分散液の化学組成と性質を表6に示す。

【0060】シランPUD 18の調製

加熱マンテル、冷却器、攪拌羽根、窒素入口及び熱電対を取り付けた1リットル容反応ラスコ中でI P D I 45.86 gを親水性モノアルコール(メタノールのエトキシ化により製造した数平均分子量550のポリエーテルモノアルコール)68.11 gと混合することにより、非イオンプレポリマーを調製した。混合物にジブチルジラウレート0.22部を加え、ラスコの内容物を90°Cに1.5時間加熱した。その後、98.37 g 50 のシランアスパルテート2を80°Cで混合物に加え、1

0分間反応させた。室温水287.66gをプレポリマーに高剪断下に加えた。安定な白色分散液が得られた。分散液の化学組成と性質を表6に示す。

シランPUD19の調製

シランPUD14を調製するために使用した手順に従

い、表6に示す量の成分を使用してシランPUDを調製

した。ポリオール1の代わりにポリオール2を使用し、*

* テトラエトキシシランを反応性希釈剤として使用し、NMPの量を減らした。得られたシランPUDは安定な白色分散液であった。分散液の化学組成と性質を表6に示す。

【0061】

【表6】

表6 - 順法により調製したシランPUD 14~19

成分	14	15	16	17	18	19
IPDI	55.96	46.09	56.46	53.75	45.86	73.4
ポリイソシアネート1		13.15				
ポリオール1	105.6	105.8	106.5	104.2		
ポリオール2						77.7
モノオール2					68.11	
NPG	6.99	6.31		6.55		
BDO			6.10			6.54
DMPA	11.25	10.26	11.35			14.75
MDEA				9.22		
DBTDL	0.19	0.19	--	0.16	0.22	0.15
TBA	5.80	6.14	6.86			8.91
酢酸				23.87		
SA 2	22.16	21.06	22.36	21.28	96.37	29.07
NMP	30.34	30.40	30.42	29.25	--	23.21
TEOS	--	--	--	--		30.53
H ₂ O	260.7	260.8	259.9	251.9	287.7	235.9
Si含量、%	0.88	0.83	0.88	0.87	8.70	1.15
NCO/NH+OH	1.03	1.05	1.03	1.05	1.05	1.05
RS、%	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
合計分散液に対する%NMP	6.08	6.07	6.08	6.08	--	
RSに対する%COOH	1.87	1.70	1.88		--	4.60
RSに対する%N				0.56	--	
外観	半透明	半透明	半透明	白色	白色	白色
粘度(25°C mPa.s)	215	345	57	375	22.5	65
pH	7.4	7.3	7.3	4.3	7.4	7.0

【0062】シランPUD14~19からの塗料の調製
シランPUD4~7について記載した手順に従い、シランPUD14~19から塗料を調製した。MEK往復摩掠試験の結果はPUD4~7で得られた結果と同様であった。

シランPUD20の調製

シランPUD14を調製するために使用した手順に従い、表7に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。得られたシランPUDはシランPUD14よりもSi含量の高い安定な白色分散液であった。分散液の化学組成と性質を表7に示す。

シランPUD21の調製

シランPUD9を調製するために使用した手順に従い、表7に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。シランアスパルテート1の代わりにシランアスパル

テート2を使用した。得られたシランPUDは安定な半透明分散液であった。分散液の化学組成と性質を表7に示す。

【0063】シランPUD22の調製

40 シランPUD21を調製するために使用した手順に従い、表7に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。本実施例では5倍量の触媒を使用した。得られたシランPUDは安定な半透明分散液であった。分散液の化学組成と性質を表7に示す。

シランPUD23の調製

シランPUD5を調製するために使用した手順に従い、表1に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。ポリオール1の代わりにポリオール3を使用した。得られたシランPUDは安定な透明分散液であった。分散液の化学組成と性質を表7に示す。

【0064】シランPUD2.4の調製

シランPUD5を調製するために使用した手順に従い、表7に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。ポリオール1の代わりにポリオール5を使用した。得られたシランPUDは安定な透明分散液であった。分散液の化学組成と性質を表7に示す。

シランPUD2.5の調製

表7 - 順法により調製したシランPUD 2.0~2.5

成分	20	21	22	23	24	25
I PDI	56.22	73.83	73.85	55.91	66.43	57.92
ポリオール 1	80.29					
ポリオール 2		78.14	78.14			
ポリオール 3				51.13		
ポリオール 5					67.67	
ポリオール 6						87.04
NPG	3.51	7.62	7.82	4.72	6.64	
BDO						4.53
DMPA	11.3	14.84	14.84	11.24	10.68	8.73
DBTDL	0.15	0.17	0.87	0.16	0.15	0.16
TEA	6.88	8.87	8.97	6.79	8.07	8.79
SA 2	55.66	28.24	28.24	46.74	55.54	47.78
NMP	31.05	30.55	40.73	30.65	31.04	41.2
H ₂ O	255.0	328.1	245.8	254.0	253.8	243.9
Si含量、%	2.15	1.15	1.15	2.20	0.86	1.86
NCO/NH+OH	1.05	1.05	1.05	1.03	1.03	1.2
RS、%	40.0	25.0	40.0	40.0	40.0	40.0
合計分散液に対する%NMP	8.20	5.30	8.10	8.20	8.20	8.20
RSに対する%COOH	1.83	2.40	2.40	2.20	1.73	1.42
外観	白色	半透明	半透明	白色	白色	白色
粘度(25°C mPa.s)	345	60	125	30	58	102
pH	6.3	7.3	7.3	7.9	7.8	7.7

【0066】シランPUD2.0~2.5からの塗料の調製

シランPUD4~7について記載した手順に従い、シランPUD2.0~2.5から塗料を調製した。MEK往復摩擦試験の結果は、PUD4~7で得られた結果と同様であった。

シランPUD2.6-比較例

米国特許第5,544,686号の実施例1を再現した。加熱マンテル、冷却器、攪拌羽根、窒素入口及び温度調節器付き温度計を取り付けた1リットル容反応フラスコでプレポリマーを調製した。4, 4'-シクロヘキシルメタジンジシアネット(HMDI)308.23g(2.3351当量)と、360.72g(0.5787当量)のポリオール4と、DMPA40.10g(0.5976当量)と、NMP125.10gを攪拌

*シランPUD5を調製するために使用した手順に従い、表7に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。ポリオール1の代わりにポリオール6を使用した。得られたシランPUDは安定な透明分散液であった。分散液の化学組成と性質を表7に示す。

【0065】

【表7】

*表7

に従い、表8に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。プレポリマーはEDA以外の全反応性成分から調製した。EDAを室温水と混合した後、80℃のプレポリマーを水/EDA混合物に高剪断下に一度に加えた。高剪断と60℃の温度を1時間維持すると、安定な白色分散液が得られた。分散液の化学組成と性質を表8に示す。

シランPUD28の調製

シランPUD27を調製するために使用した手順に従い、表8に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。IPDIの代わりにHMDIを使用した。EDAとヒドラジン-水と物を水相に加えた。得られたシランPUDは安定な半透明分散液であった。分散液の化学組成と性質を表8に示す。

シランPUD29の調製

シランPUD28を調製するために使用した手順に従

い、表8に示す量の成分を使用してシランPUDを調製*

表8 - 順法により調製したシランPUD28~30

成分	26 (比較例)	27	28	29	30 (比較例)
IPDI		72.09			55.91
HMDI	64.72		92.05	43.17	
ポリオール1		93.6	118.57	55.59	85.55
ポリオール4	75.74				
NPG				2.27	4.72
EDA	6.00	7.15	3.63		
HH			3.81	1.08	
DETA				0.53	
DMPA	8.42	9.87	18.4	6.28	11.24
DBTDL	0.02	--	0.20	0.11	--
TEA	5.28	6.02	10.12	4.74	6.79
SA1		19.64	30.69	18.39	
APS	6.00				13.82
NMP	26.27	40.49	39.57	34.34	36.05
H ₂ O	325.0	251.0	819.7	333.6	205.0
Si含量、%	0.58	0.78	0.93	1.18	1.27
NCO/NH+OH	1.02	1.20	1.00	1.05	1.15
RS、%	32.0	40.0	23.3	25.0	40.0
合計分散液に対する%NMP	5.10	8.10	3.50	3.75	8.60
RSに対する%COOH	1.80	1.65	1.70	1.66	2.20
外観	白色	白色	半透明	半透明	ゲル化
粘度(25℃ mPa.s)	22.5	27.5	177	15	--
pH	8.0	7.2	9.6	7.7	--

【0070】シランPUD26~29からの塗料の調製
シランPUD4~7について記載した手順に従い、シランPUD26~29から塗料を調製した(PUD30はゲル化したので、塗料の調製に利用できなかった)。塗

料の調製後、MEK往復摩擦を試験した。結果を表9に示す。

【0068】シランPUD30の調製-比較例

水とシランの混合物をプレポリマーに加える代わりにプレポリマーをこの混合物に加えた以外は、シランPUD8を調製するために使用した手順に従い、表8に示す量の成分を使用してシランPUDを調製した。プレポリマーを水に添加後、混合物はゲル化した。本実施例は、米国特許第5,554,686号に開示されている逆法を使用してシランPUD8を調製した場合も、ゲル化物が得られることを立証するものである。分散液の化学組成と性質を表8に示す。

【0069】

【表8】

表9

M E K往復摩擦ーシランP U Dから調製した塗料

硬化条件 105°C、30分	26 (比較例)	27	28	29
組成1	100	60	100	100
組成2	100	50	100	100
組成3	100	40	100	100
組成4	100	40	100	100
風乾				
組成1				
1週	18	14	10	4
2週	50	50	25	8
6週	33	50	10	8
組成2				
1週	50	30	30	6
2週	50	20	30	50
3週	70	60	50	50
組成3				
1週	20	20	20	5
2週	20	30	20	15
3週	40	28	60	30
組成4				
1週	50	30	35	15
2週	30	20	20	10
3週	60	30	75	10

【0072】以上、例示の目的で本発明を詳細に説明しましたが、以上の説明は単に例示の目的に過ぎず、発明の精

* 本発明は請求の範囲によってのみ制限されると理解されたい。

神及び範囲内で種々の変形が当業者により可能であり、*

フロントページの続き

(72)発明者 リチャード・アール、・ローズラー
 アメリカ合衆国ペンシルヴニア州15090
 ウエックスフォード、ヒルクレスト・サ
 ークル 863

(72)発明者 ルツツ・シユーマールステイク
 ドイツ連邦共和国デ-50676 ケルン、シ
 ュヌールガツセ 45
 (72)発明者 リューバ・ケー、・ギンディン
 アメリカ合衆国ペンシルヴニア州15228
 ピツツバーグ、プラツフエントン・ドラ
 イヴ 788

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.